التركيب الكيميائي للنفط الخام

إن هيدروكاربونات السلاسل البارافنية والنفثينية والاروماتية هي المركبات الاساسية الداخلة في التركيب الكيميائي للبترول حيث تشكل هذه السلاسل 80 – 90% من تركيب البترول . كما توجد في البترول بالاضافة إلى ذلك كميات ضئيلة نسبيا من المركبات الاوكسجينية والكبريتية والنتروجينية. تتحدد خواص البترول الفيزيائية والكيميائية بنسبة المركبات الداخلة في تركيبه. ويمكن تقسيم مكونات النفط الخام إلى قسمين رئيسيين هما مكونات هيدروكاربونية ومكونات غير هيدروكاربونية، وهي كما يلي:

أولا: المركبات الهيدروكاربونية

أ- الهيدروكاربونات البارافينية (الالكانات)

إن الالكانات الداخلة في تركيب النفط عبارة عن غازات أو سوائل أو مواد صلبة عند درجة الحرارة الاعتيادية وكما هو معروف عن الالكانات فإنها قد تكون مستقيمة السلسلة أو متفرعة.

ويمكن تلخيص الصفات الفيزياوية لهذه السلسلة كما يلي :

عدد ذرات الكاربون	الحالة
$C_1 - C_4$	غازات
$C_5 - C_{15}$	سوائل
$C_{16} \longrightarrow$	مواد صلبة

والمركبات الأربعة الأولى هي الميثان ، والإيثان ، والبروبان والبيوتان والتي تشكل التركيب الاساسي للغازات الطبيعية المصاحبة للبترول الخام .

أما المواد التي تحتوي على ذرات كربون من 5 – 15 فإنها تكون مواد سائلة مثل البنتان والهكسان والهبتان والاوكتان ... الخ . بينما تكون المركبات التي تحتوي على أكثر من 15 ذرة كاربون فإنها تشكل المواد الصلبة والتي تسمى (الشموع البارافينيه) وكما نعلم من دراستنا للكيمياء العضوية أن الالكانات أما تكون مستقيمة السلسلة او

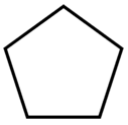
تكون متفرعة ويزداد عدد الايزومرات للالكانات مع زيادة عدد ذرات الكاربون فيها وهذه الصفة اهمية كبيره في عمليات الفصل بالاضافة إلى تأثيرها على جودة النفط الخام كما انها تؤثر تأثيرا بالغا على بعض الصفات الفيزيائية المهمة للمشتق البترولي .

إن الايزومرات المختلفة للالكانات تكون ذات درجات غليان متقاربة الامر الذي يؤدي إلى صعوبة فصل مكونات النفط الخام لذلك نرى أن التركيب الكيميائي للبترول معقد جدا لاحتوائه على الكثير من المركبات العضوية وغير العضوية . ومن الامثلة على تأثير الايزومرات في الخواص الفيزيائية لبعض مشتقات البترول هو مقارنة الهبتان المستقيم السلسلة (n-heptane) والذي عدده الاوكتاني صفر مع ايزو اوكتان (iso-octane) الذي عدد الاوكتان له يساوي (100). وتؤثر نسبة الالكانات المتفرعة والعادية المستقيمة على نوعية النفط الخام فعندما يحتوي على بارافينات عادية اعلى يكون ذو كثافة اقل وعدد اوكتاني اقل بينما البارافينات المتفرعة تعمل على رفع خصائص وقود الكازولين المحركية.

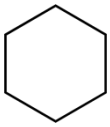
ب- الهيدروكاربونات النفثينية (الالكانات الحلقية)

الالكانات الحلقية المشبعة وصيغتها العامة CnH_2n وهي اكثر الهيدروكاربونات المكونة للنفط. توجد في مشتقات النفط ذات درجات الغليان المنخفضة ومن اهمها البنتان الحلقي cyclopentanc والهكسان الحلقي cyclohexane .

Cyclopentane



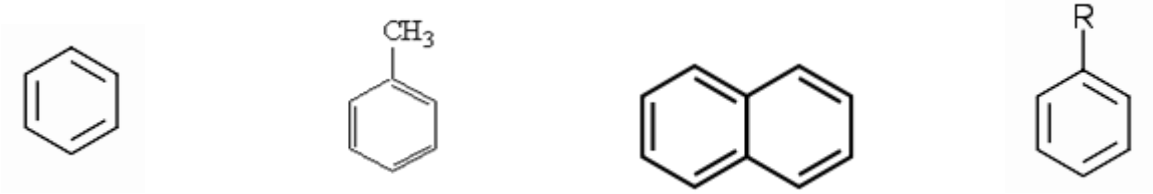
Cyclohexane



أما نفثينات المشتقات البترولية عالية الغليان فيكون تركيبها متعدد الحلقات اي تحتوي على عده حلقات ذات سلاسل بارافينية .

ج- **الهيدروكاربونات الاروماتية** :

وتشمل البنزين ومشتقاته مثل التولوين وغير ذلك بالاضافة إلى النفثالين ومشتقاته وتدخل في تركيب جميع مشتقات البترول . يحتوي الكازولين على البنزين والتولوين اما الكيروسين فيحتوي على هيدروكاربونات اروماتية احادية الحلقة كما قد يحتوي على مشتقات ثنائي الفنيل والمشتقات ذات درجة الغليان العالية تحتوي في تركيبها على مشتقات البنزين ذات السلسلة الجانبية الاليفاتية الطويلة والقصيرة.



الكيل بنزين **النفثالين** **التولوين** **البنزين**

R = سلسلة اليفاتية طويلة أو قصيرة

المشتقات البترولية عالية الغليان تحتوي على هيدروكاربونات اروماتية بنسبة أعلى من المشتقات منخفضة الغليان . أي أن الكازولين يمكن أن يحتوي على كمية كبيرة من الهيدروكاربونات النفثينية ويكون محتواه الاروماتي قليل .

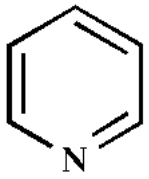
وبالعكس من ذلك فان المشتقات الغنية بالهيدروكاربونات البارافينية تحتوي على كمية كبيرة من الهيدروكاربونات الاروماتية ولقد اكتشف ان المشتقات البترولية الزيتية ذات درجات الغليان العالية تحتوي على حلقات اروماتية ونفثينية في الوقت نفسه .

ثانيا: **المركبات غير الهيدروكاربونية للبترول**

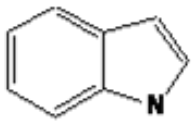
أ- **المركبات الكبريتية** : توجد مركبات الكبريت في جميع انواع البترول أما بشكل حر أو مركبات كبريتية وقد تصل نسبتها إلى 7% وكلما انخفضت نسبة المركبات الكبريتية كان البترول من النوع الجيد . لذلك يكون البترول الحاوي على نسبة 0.5% واقل كبريت يعد هذا الخام منخفض الكبريت وذوجودة عاليةومن المركبات الكبريتية الموجودة في النفط الخام كبريتيد الهيدروجين H_2S ، المركبتانات R-SH ،

والكبريتيـدات R-SR وثنـائي الكبريتيـدات R-S-S-R والكبريتيـدات الحلقيـة مثـل الثـايوفين . ويوجـد الكبريـت فـي معظـم المشـتقات البترولية وكلمـا زادت درجـة غليـان المشتق زادت نسبة وجود الكبريت.

ب- **<u>المركبات النتروجينية</u>** : تشكل هذه المركبات نسبة قليلة من مكونات البترول (0.03 إلى 0.3%) مع زيادة الوزن النوعي للبترول تزداد نسبة وجود هذه المواد ويوجد النتروجين في الغالب على صورة مركبات ذات طابع عضوي وتتركز هذه المركبات في المتبقي بعد التقطير الاولي مثل البيريدين والاندول والبيرول .



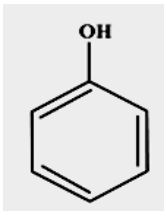
البيريدين



الاندول

البيرول

ج- **<u>المركبات الاوكسجينية</u>** : لا تزيد نسبة هذه المركبات في البترول على 1% وتنتمي إلـى الحـوامض النفثينيـة والفينـولات وكـذلك المركبـات الاسـفلتية الراتنجيـة . والحـوامض النفثينية هي مركبات حلقية تحتوي على مجموعة الكاربوكسيل مثل الحوامض العضوية والفينولات والاسترات والكحولات والراتنجات .



$R\text{-}COOR^{-}$, R-OH , R-COOH

د- **<u>المركبات اللاعضوية</u>** : ان البترول بعد حرقه يحتوي على عناصر لاعضوية اخرى غير الكبريت والنتروجين وتشمل هذه العناصر الفناديوم V والفسفور P والبوتاسيوم K

والنيكل Ni واليود I وغيرها كما يحتوي البترول على كلوريد الصوديوم وبنسبة لاتزيد عن 0.7% وهو مادة غير مرغوب فيها لأنها عند تحللها ينتج حامض HCl الذي يسبب التآكل في المعدات والمكائن في مصافي النفط .

هـ **<u>المواد الاسفلتية والراتنجية</u>** : وهي مركبات متعددة الحلقات ذات وزن جزيئي عالي جدا وتكون متعادلة وتحتوي على الكبريت والاوكسجين وتتركز في المتبقي من التقطير ويتسبب وجودها باعطاء البترول لونا غامقا ويساعد وجودها في الوقود على تكوين فحم الكوك والقشور في اسطوانات المحرك .
وتنقسم هذه المواد إلى قسمين هما 1- راتنجات متعادلة تذوب في الكازولين الخفيف .
2-الاسفلتينات هي نواتج بلمرة الراتنجات المتعادلة مع الحوامض الكربوكسيلية . لاتذوب في الكازولين الخفيف ولكنها تذوب في البنزين والكلوروفورم وكبريتيد الكربون .

<u>تصنيف النفط الخام</u>

يصنف النفط الخام اعتمادا على التركيب الهيدروكربوني له حيث يمكن تقسيمه إلى :

1. **<u>البترول ذو الاساس البارافيني</u>** : يحتوي عموما على الهيدروكاربونات البارافينية وغالبا ما يعطي كميات جيدة من الشمع البارافيني وزيوت التزييت ذات الجودة العالية وقد يحتوي على نسبة قليلة من المواد الاسفلتية.

2. **<u>البترول ذو الاساس الاسفلتي</u>** : يحتوي على نسبة عالية من المواد الاسفلتية وغالبا يكون محتواه الهيدروكاربوني من النوع الحلقي (النفثيني) وتكون نسبة الشمع البارافيني فيه قليلة جدا وتحتاج زيوت التزييت المنتجة منه إلى نوع من المعالجة لتكون في كفاءة الزيوت المنتجة من الخامات البارافينية .

3. **البترول ذو الاساس المختلط** : ويحتوي هذا النوع على نسب متساوية من الشمع البارافيني والمواد النفثينية بالاضافة لاحتوائه على هيدروكاربونات اروماتية بنسب قليلة.

الصفات الفيزياوية للنفط الخام

حيث تعتمد هذه الصفات اساسا لتقييم النقط الخام وتشمل :

1. **الوزن النوعي النسبي ودرجة API** : تعرف الكثافة على انها كتلة وحدة الحجوم في درجة حرارة معينة . اما الوزن النوعي فانه يعرف على انه وزن حجم معين من المادة إلى وزن نفس الحجم من الماء وقد يسمى بالكثافة النسبية وتستخدم هذه المصطلحات لقياس الكثافات المواد المختلفة . أما النفط والمشتقات النفطية فيتم حساب وزنها بطريقة معهد النفط الامريكي American petroleum Institute وتشمل طريقة API او وحدة API للنفط او المشتقات النفطيه وتستخدم العلاقه الاتيه في ذلك

$$API = \frac{141.5}{\text{الوزن النوعي}} - 131.5$$

(يشترط قياس الوزن النوعي عند درجة حراره 60 فهرنهايت)

وتبدأ قيم API من(10 الى 50) ولكن معظم انواع البترول الخام تكون هذه الدرجه محصوره بين (20–45) API والجدول ادناه يحتوي على قيم API لبعض انواع البترول ومشتقاته

المادة	الوزن النوعي	API
نفط ثقيل	0.95	18
نفط خفيف	0.84	36
بنزين	0.74	60

اسفلت	0.99	11

وتستخدم قيم الكثافه والوزن النوعي للدلاله على التركيب الكيميائي للنفط الخام حيث ان الهيدروكاربونات البارافينية تكون كثافتها قليله اما النفثينيه والاولفينيه فكثافتهما متوسطه وتكون كثافة المركبات الاروماتيه عاليه

2.**اللزوجـه** : تعرف اللزوجه بانها المقاومه التي تبديها طبقات السائل لغيرها اثناء مرورها عبر انبوب شعري في درجات حراره معينه وضغط ثابت تستخدم معدات خاصه للزوجه هي البويز Poise اما اذا قسمت وحدة اللزوجه سنتبويز على الوزن النوعي فتكون وحداتها (ستوك)(سم2/ثانيه) اما السيوله فهي مقلوب اللزوجه وتعتبر اللزوجه من الصفات المهمه التي تحدد طبيعة ونوعية النفط الخام خصوصا لمعرفة مدى قابلية الماده على الضخ والسحب كما ان تأثر اللزوجه بدرجات الحراره والضغط ذات صله وثيقه بقابلية الماده على التشحيم والتزييت وعلاقة اللزوجه مع تغير درجة الحراره علاقه عكسيه.

3.**معامل اللزوجة:** هي صفة مهمة لدهون التزييت والتي تمثل مقدار التغير في اللزوجة عند تغير درجة الحرارة فالدهون ذات الجودة العالية يكون لها معامل لزوجة عالي.

4.**الـوزن الجزيئـي** : يتوقف الوزن الجزيئي للبترول والمشتقات البترولية على الوزن الجزيئي للمركبات المكونه لكل منها وعلى النسبه بينها ويتراوح الوزن الجزيئي للنفط الخام بين (250 – 300غم/مول) ويزداد الوزن الجزيئي للمشتقات النفطيه مع زيادة درجة غليانها وبسبب اختلاف التركيب الكيمياوي للمشتقات النفطيه فتكون اوزانها الجزئيه غير متساويه فالمشتقات البارافينيه تكون ذات اوزان جزئيه عاليه بينما المشتقات النفطيه الاروماتيه تكون ذات اوزان جزئيه واطئه اما النفثينيه فتكون باوزان جزيئيه متوسطه.

5. **درجة الوميض والاشتعال والاشتعال الذاتي** :

أ.درجة الوميض Flash point :هي الدرجه الحراريه التي تسخن اليها الماده والتي عندما يمتزج بخار الماده مع الهواء وعند تقريب لهب الى المزيج يتولد توهجا ضوئيا واضحا ثم يختفي .

ب.نقطة الاشتعال :هي درجة الحراره التي تسخن اليها الماده تحت ظروف معينه كي تشتعل وتستمر بالاشتعال عند تقريب لهب اليها بعد امتزاج بخارها مع الهواء.

ج.درجة الاشتعال الذاتي :وهي درجة الحراره التي تشتعل عندها الماده عند تلاقيها مع الهواء من دون تقريب لهب اليها من الامثله على درجة الوميض(الكازولين اقل من صفر ,الكيروسين من30 – 50مْ, وقود الديزل 30_90مْ, زيوت التزييت 130 – 320مْ) اما درجة الاشتعال الذاتي فانها تعتمد على ثبات المنتج لتاثير الاوكسجين فدرجة الاشتعال الذاتي للمنتجات البترولية منخفضة الغليان اعلى من تلك المنتجات عالية الغليان (الكازولين اعلى من 500 مْ ,الكيروسين اعلى من 400 مْ , اما المنتجات المتبقيه البترولية تتراوح بين 300مْ – 350 مْ) للدرجات اعلاه اهميه عاليه في التعامل مع المشتقات النفطيه وخاصة درجة الوميض حيث تعتبر من اهم الامور التي يجب تعينها للمحافظه على سلامة تخزين المشتقات البترولية وعندما تتغير درجة وميض الماده فهذا يعني ان الماده ملوثه بمشتقات اخرى .

6.**معامل الانكسار** :ظاهرة (الانكسار) هي تغير سرعة الاشعه الضوئيه واتجاهها عند انتقالها من وسط الى اخر يختلف بالكثافه ويطلق على النسبه بين سرعة الشعاع في الوسطين (معامل الانكسار) او هوالنسبه بين زاويه سقوط الشعاع وزاوية انكساره ولاختلاف مكونات البترول فان النفط الخام يكون بمعاملات انكسار مختلفه والبارافينات

تكون ذات معامل انكسار قليل بينما النفثينيه والاروماتيه يكون معامل انكسارها اعلى نسبيا ويزداد معامل الانكسار مع زيادة الوزن الجزيئي للهيدروكاربونات ويستخدم جهاز لقياس معامل الانكسار يسمى Refractometer (مقياس انكسار الاشعه).

7.**التطايريه**:هي ميل السائل اوالغاز المسال للتبخر اي تحويله من الحاله السائله الى الغازيه .ويستفاد منها لتوفير شروط السلامه والخزن للمشتقات البترولية .

8.نقطة الانيلين :هي درجه الحراره التي يمتزج عندها حجمين متساويين من المشتقات النفطيه والانيلين.وتستخدم لمعرفة المحتوى الاوروماتي للمشتق النفطي وتتناسب درجة الانيلين عكسيا مع المحتوى الاوروماتي للمشتق النفطي .

9. العدد الاوكتاني:هي صفه خاصه للكازولين وهي صفة الاحتراق المبكر او ما يعرف بالخاصيه المضاده للفرقعه في محركات الاحتراق الداخلي (البانزين). ان العدد الاوكتاني هو عباره عن مؤشر لما قد يحصل في محرك السياره من فرقعه اثناء الاحتراق ولفهم معنى العدد الاوكتاني بشكل واضح سنعطي وصفا لظاهرة الفرقعه .